

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-64257

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/407				
C 0 8 J 7/00	3 0 1	7310-4F		
G 0 3 C 1/795				
1/81				
7/00	5 1 0	9121-2H		
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 84 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-230720

(22) 出願日 平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 菊林 慶司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中條 清

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(57) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 舌機抜出作業性、処理後のカル解溶性、色像安定性等を改良する。

【構成】 T g が 5 0 ~ 2 0 0 ° C のポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなり、4 0 ° ~ T g 未満の温度で熱処理された支持体上を用いたハロゲン化銀カラー感光材料を、2 0 ~ 7 0 ミリモル/リットルの発色現像主薬を含有する発色現像液で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に下塗り層及びハロゲン化銀感光層をそれぞれ少くとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現象主薬を含有する発色現象液で発色現象処理するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、該支持体がポリ（アルケン芳香族ジカルボキシレート）重合体からなり、そのガラス転移温度が50℃以上200℃以下であり、かつ該支持体の成形終了後下塗り層塗設前もしくは下塗り層塗設終了後ハロゲン化銀感光層塗布前に40℃以上前記ガラス転移温度未満の温度で熱処理されている支持体であり、該発色現象主薬の濃度が20ミルモル/リットル以上70ミルモル/リットル以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項2】 前記ハロゲン化銀感光層に下記式【M】で表されるカブラー又は式【m】で表されるカブラーを含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【化1】

式【M】



式中、R₁は水素原子又は置換基を表す。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。該アゾール環は置換基（複合環を含む）を有してもよい。X₁は水素原子又は現象主薬の酸化物とのカップリング反応時に脱離可能な基を表す。

【化2】

式【m】



式中、R₁はアルキル基またはカルボキシル基を、Arはフェニル基又は1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアン基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシルアミノ基が置換したフェニル基を、X₁は水素原子又はカップリング離脱基をそれぞれ表す。

【請求項3】 前記発色現象処理する処理時間が30秒以上180秒以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記発色現象処理後の全処理時間が90秒以上210秒以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の

処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関するものであり、詳しくは巻き寄せを改良してフィルムの取り扱い作業性、処理性を改良し、感光材料の保存性、カラー現象処理後の色像保存性を改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、感光材料と略称する）は、一般にプラスチックフィルム支持体上に少くとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を塗設することによって製造される。このプラスチックフィルムとしては、一般にトリ（アセチルセルロース）（以下「TAC」と記す）に代表される繊維素系のポリマーとポリ（エチレンテレフタレート）（以下「PET」と記す）に代表されるポリエステル系のポリマーが使用されている。これらは、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）No. 307, 105（1989, Nov.）、XVIIに記載をみることができ

る。【0003】 一般に、これら支持体を用いた撮影用感光材料としては、カットフィルムの如くシート状の形態のもと、35mm巾に代表されるバトローネに収納されたカメラに装填して撮影に使用するロールフィルムである。ロールフィルム用支持体としては、主にTACが用いられているが、TACの最大の特徴は、光学的に異方性がない透明度が高いことである。さらに1点現象処理後のカール解消性に優れた性質を有していることである。即ち、TACフィルムはその分子構造からの特長としてプラスチックフィルムとしては比較的水溶性が高いため、ロールフィルムとして巻かれた状態で経時されることによって生じる巻き寄せカールが現象処理における吸水で分子鎖が流動し、巻き経時で固定された分子鎖が再配列を起し、その結果一旦形成された巻き寄せカールが解消するという優れた性質を有する。

【0004】 しかし、TACのような巻き寄せカール解消性を有しないフィルムを用いた感光材料では、ロール状態で用いられた際に、例えば現象処理中に「処理ムラ」や「スリ傷」やフィルムに「折れ」が発生したり、現象後写真印紙に画像を形成させる焼き付け工程等で「スリ傷」の発生、「焦点ボケ」、搬送時の「ジミシング」等々の問題が生じることがある。

【0005】 一方、TACは比較的水溶性の高いことが知られている。これがため、カラー現象処理工程の処理時間が長いと前述したように現象処理における吸水で巻き寄せカールが解消するという優れた性質を有する反面、処理液中の薬品を多く取りこむという問題が生じ、特に発色現象時間が長いとカラー現象主薬が多く取

3

りこまれ、発色現象の後の脱色処理工程の処理時間が短くいと発色現象工程で取りこまれた現象主薬が流失しないでTAC中あるいは感光材料の親水性コロイド層中に残留する。残留した現象主薬は、長期保存中に酸化を受けて酸化体を生じる。この酸化体は可視スペクトル領域に分光吸収を有する着色物である。これがため経時保存による色汚染が生じ、色再現性を大きく損ねて画質の劣化を招く。それ故、カラー現象処理の脱色工程、特に水洗や安定化工程の処理時間は短縮することができず一定の処理時間を必要とし、処理の迅速化の1つのネックになっている。

【0006】さらに、TACは吸水性の高いことから、長期の保存中にTACが加水分解を受けて酸（酢酸）を放出することが知られている。したがって感光材料を長期保存したとき色素形成カプラーが酸の影響を受けて発色濃度の低下を起したり、また形成した発色色素の退色を促進し、堅牢性を著しく低下させる等々の問題があり、この点に関しても改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は巻きぐせを解消し、小さい巻径にコアセットされてもフィルムの巻端抜出作業を容易にし、カラー現象処理において不均一現象、フィルムの後端折れ、スリ傷の発生がなく、感光材料の経時保存性ならびに得られる色画像の保存性を改良したカラー現象処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下に述べるハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法によって達成できた。

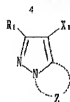
① 支持体上に下塗り層及びハロゲン化銀感光層をそれぞれ少くとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現象主薬を含有する発色現象液で発色現象処理するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、該支持体がポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレート）重合体からなり、そのガラス転移温度が50℃以上200℃以下であり、かつ該支持体の成形終了後下塗り層塗設前もしくは下塗り層塗設後ハロゲン化銀感光層塗布前に40℃以上ガラス転移温度未満の温度で熱処理されている支持体であり、該発色現象主薬の濃度が20ミリモル／リットル以上70ミリモル／リットル以下の発色現象液であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0009】② 前記支持体上のハロゲン化銀感光層の少くとも1層に下記化3に示す式【M】で表されるカプラーまたは化4に示す式【m】で表されるカプラーを含有することを特徴とする①に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0010】

【化3】

式【M】



【0011】式中、R₁は水素原子又は置換基を表わす。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、該アゾール環は置換基（縮合環を含む）を有してもよい。X₁は水素原子又は現象主薬の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基を表わす。

【0012】

【化4】

式【m】



【0013】式中、R₁₁はアルキル基またはカルバモイル基を、Arはフェニル基又は1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はシリアルアミン基が置換したフェニル基を、X₁₁は水素原子又はカップリング能財基をそれぞれ表わす。

【0014】③ 前記発色現象主薬を含有するアルカリ性水溶液で発色現象処理する処理時間が80秒以上180秒以下であることを特徴とする①または②に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0015】④ 前記発色現象処理後の全処理時間が90秒以上210秒以下であることを特徴とする①乃至③のいずれか1つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0016】以下、本発明について詳しく説明する。まず本発明のポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレート）重合体（以下、本発明のポリエステルという）について記す。本発明のポリエステルとして種々のものが存在するが、巻きぐせの付きにくさや力字強度、及びコストをバランスして高い性能を持つのがベンゼンジカルボン酸もしくはナフタレンジカルボン酸とジオールを主成分とするポリエステル、中でも特に、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート系のポリエステルが好ましく挙げられる。なお、本発明の説明で用いるナフタレートとはナフタレンジカルボキシレートを意味する。

【0017】本発明のポリエステルは、芳香族ジカルボン酸とジオールを必須成分として形成される。芳香族ジカルボン酸とは、ベンゼン核を少なくとも1個有するジカルボン酸であり、その具体的な化合物としては、テレ

(4)

特開平7-64257

5

フタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、
1, 4-または1, 5-または2, 6-または2, 7-
ナフタレンジカルボン酸、ピフェニル-4, 4'-ジカル*

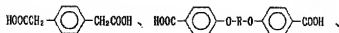
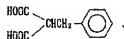
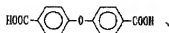
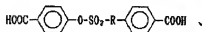
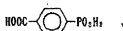
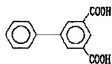


*ルボン酸、テトラクロロ無水フタル酸、

【0018】

【化5】

(X: ハロゲン原子)、

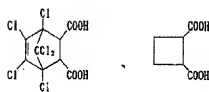
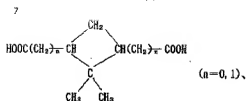
(R: C₁~C₈のアルキレン)(R: C₁~C₈のアルキレン)

【0019】等を挙げることができる。必須の芳香族ジカルボン酸のほかに共重合成分として使用可能な二塩基性酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水コハク酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒ

ドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸

【0020】

【化6】



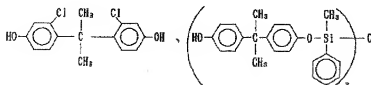
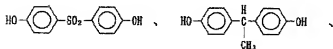
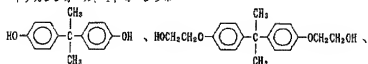
【0021】等を挙げることができる。

【0022】次にジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シク*

*ロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノ、1, 4-ベンゼンジメタノール、

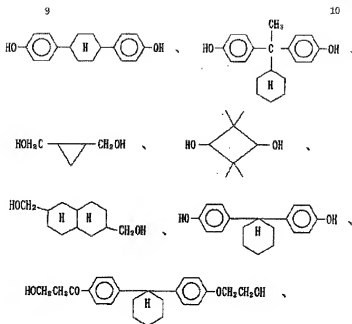
【0023】

【化7】



【0024】

【化8】

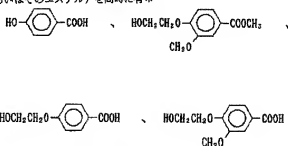


【0025】等を挙げることができる。また、必要に応じて、単官能または、3以上の多官能の水酸基含有化合物あるいは、酸含有化合物が共重合されていても構わない。また、本発明のポリエステルには、分子内に水酸基とカルボキシル基（あるいはそのエステル）を同時に有*

*する化合物が共重合されていても構わなく、以下が挙げられる。

【0028】

【化9】



【0027】これらのジオール、ジカルボン酸から成るポリエステルの中で、さらに好ましいものとしては、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメタノールテレフタレート)(PCT)等のホモポリマー、および、特に好ましい必須な芳香族ジカルボン酸として2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)、オルトフタル酸(OPA)、ピフエニル-4,4'-ジカルボン酸(PPDC)、ジオールとして、エチレングリコール(EG)、シクロヘキサジメタノール(CHDM)、ネオペンチルグリコール(NPG)、ビスフェノールA(BPA)、ピフエニル(BP)、共重合成分であるヒドロキシカルボン酸としてパラヒドロキシ安息香酸(PHB

A)、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸(HNCA)を共重合させたものが挙げられる。

【0028】これらの中でさらに好ましいものとして、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールのコポリマー(テレフタル酸とナフタレンジカルボン酸の混合モル比は0.9:0.1~0.1:0.9の間が好ましく、0.8:0.2~0.2:0.8が更に好ましい。)、テレフタル酸とエチレングリコール、ビスフェノールAのコポリマー(エチレングリコールとビスフェノールAの混合モル比は0.6:0.4~0.1:0.9の間が好ましく、更には0.5:0.5~0.1:0.9の間が好ましい。)、イソフタル酸、ピフエニル-4,4'-ジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー(イソフタル酸、ピフエニル

4, 4'-ジカルボン酸のモル比はテフタル酸を1とした時それぞれ0.1~0.5、0.1~0.5、更に好ましくは、それぞれ0.2~0.3、0.2~0.3が好ましい。)、テフタル酸、ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのコポリマー(ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのモル比は1:0~0.7:0.3が好ましく、より好ましくは0.9:0.1~0.6:0.4)テフタル酸、エチレングリコールとビスフェノールのコポリマー(エチレングリコールとビスフェノールのモル比は、0:1.0~0.8:0.2が好ましく、さらに好ましくは0.1:0.9~0.7:0.3である。)、パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールとテフタル酸のコポリマー(パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールのモル比は1:0~0.1:0.9が好ましく、さらに好ましくは0.9:0.1~0.2:0.8)等の共重合体が好ましい。これらのホモポリマーおよびコポリマーは、従来公知のポリエステル製造方法に従って合成できる。例えば酸成分をグリコール成分と直接エステル化反応するか、または酸成分としてジアルキルエステルを用いる場合は、まず、グリコール成分とエステル交換反応をし、これを減圧下で加熱して余剰のグリコール成分を除去することにより、合成することができる。あるいは、酸成分を酸ハライドとしておき、グリコールと反応させてもよい。この際、必要に応じて、エステル交換反応、触媒あるいは重合反応触媒を用いたり、耐熱安定剤を添加してもよい。これらのポリエステル合成法については、例えば、高分子実験第5巻「重合と重合付加」(共立出版、1980年)第103頁〜第136頁、「合成高分子V」(朝倉書店、1971年)第187頁〜第288頁の記載を参考にすることができる。これらのポリエステルの好ましい平均分子量(重畳)の範囲は約10,000ないし500,000である。さらに、これらのポリエステルには別の種類のポリエステルとの混雑性を向上させるために、別のポリエステルを一併ブレンドしたり、別のポリエステル

ホルを構成するモノマーを共重合させたり、または、これらのポリエステル中に、不飽和結合を有するモノマーを共重合させ、ラジカル架橋させたりすることができる。得られたポリマーを2種類以上混合したポリマーブレンドは、特開昭49-5482、同64-4325、特開平3-192718、リサーチ・ディスクロージャー、283、739-41、同284、779-82、同294、807-14に記載した方法に従って、容易に成形することができる。

【0029】本発明におけるガラス転移温度(T_g)とは、示差熱分析計(DSC)を用い、サンプルフィルム10mgをヘリウム置系気流中、20℃/分で昇温していった時、ベースラインから傾斜し始める温度と新たなベースラインに戻る温度の算術平均温度と定義される。ただし、吸熱ピークが現われた時は、この吸熱ピークの最大値を示す温度をT_gとして定義する。本発明のポリエステルはそのT_gが50℃以上であるが、その使用条件は、一般に十分注意されて取り扱われるわけではなく、特に真夏の屋外においてその気温が40℃までで晒されることが多々有り、この観点から本発明のT_gは安全をみて55℃以上が好ましい。さらに好ましくは、T_gは70℃以上であり特に好ましくは80℃以上である。これは、この熱処理による歪み増大の効果が、ガラス転移温度を超える温度にさらされると消失するため、一般ユーザーに使われた際に過酷な条件である温度、即ち夏季の温度40℃を超える温度以上のガラス転移温度を有するポリエステルが好ましい。一方、ガラス転移温度の上限は200℃である。200℃を超えるガラス転移温度のポリエステルでは透明性の良いフィルムが得られない。従って本発明に用いられるポリエステルのT_gは、50℃以上200℃以下であることが必要である。

【0030】次に本発明に用いるポリエステルの好ましい具体的化合物例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

- ポリエステル化合物例
 P-0: {テフタル酸(TPA)/エチレングリコール(EG)} (100/100) (PET) T_g=80℃
 P-1: {2, 6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)/エチレングリコール(EG)} (100/100) (PEN) T_g=119℃
 P-2: {テフタル酸(TPA)/シクロヘキサジメタノール(CHDM)} (100/100) T_g=93℃
 P-3: {TPA/ビスフェノールA(BPA)} (100/100) T_g=192℃
 P-4: {2, 6-NDCA/TPA/EG} (50/50/100) T_g=92℃
 P-5: {2, 6-NDCA/TPA/EG} (75/25/100) T_g=102℃
 P-6: {2, 6-NDCA/TPA/EG/BPA} (50/50/75/25) T_g=112℃

13

P-7: TPA/EG/BPA (100/50/50)

P-8: TPA/EG/BPA (100/25/75)

14

T_g = 105°CT_g = 135°C

[0031]

P-9: TPA/EG/CHDM/BPA (100/25/25/50)

T_g = 115°C

P-10: IPA/PPDC/TPA/EG (20/50/30/100)

T_g = 95°C

P-11: NDCA/NPG/EG (100/70/30)

T_g = 105°C

P-12: TPA/EG/BP (100/20/80)

T_g = 115°C

P-13: PHBA/EG/TPA (200/100/100)

T_g = 125°C

P-14: PEN/PET (80/40)

T_g = 95°C

P-15: PEN/PET (80/20)

T_g = 104°CP-16: PA_r/PEN (50/50)T_g = 142°CP-17: PA_r/PCT (50/50)T_g = 118°CP-18: PA_r/PET (80/40)T_g = 101°CP-19: PEN/PET/PA_r (50/25/25)T_g = 108°C

P-20: TPA/5-スルフォインソフタル酸 (SIP)/EG(95/5/100)

T_g = 85°C

[0032] これらポリエステル支持体 (フィルムベース) は 50 μm 以上 100 μm 以下の厚みが好ましい。50 μm 未満では乾燥時に発生する感光層の収縮応力に耐えることができず、一方 100 μm を超えるとコンパクト化のために厚みを薄くしようとする目的と矛盾する。但し、シート状の感光材料として使用する場合は、100 μm を超える厚みであってもよい。その上限度は 300 μm である。以上のような本発明のポリエステルは全て TAC よりも強い曲弾性を有し、当初の目的であるフィルムの薄手化を奏現可能であった。しかし、これらの中で強い曲弾性を有していたのが PET、PEN でありこれを用いると TAC で 122 μm 必要だった膜厚を 100 μm 以下にまで薄くすることが可能である。次に本発明のポリエステル支持体は、熱処理を施されることを特徴とし、その際には、40°C 以上ガラス転移温度未満の温度で 0.1~1500 時間行う必要がある。この効果は熱処理温度が高いほど早く進む。しかし熱処理温度がガラス転移温度を超えるとフィルム内の分子が互に乱雑に動き動きに自由体積が増大し、分子が運動し易い、即ち巻きくずれの付き易いフィルムとなる。従ってこの熱処理はガラス転移温度未満で行うことが必要である。本発明でいう熱処理は、支持体として形成された後一旦 40°C 未満の温度にまで下げられた後下塗り層が塗設されるまでの間、もしくは下塗り層が塗設された後 40°C 未満の温度にまで下げられた後ハロゲン化銀感光層塗布の間に別途加熱処理が行なわれることが好ましい。

[0033] この熱処理は、ガラス転移温度を少し下げる温度で行うことが処理時間短縮のために望ましく、40°C 以上ガラス転移温度未満、より好ましくは、ガラス転移温度を 30°C 下回る温度以上ガラス転移温度未満である。さらに好ましくは、ガラス転移温度を 15°C 下

る温度以上ガラス転移温度未満である。一方、この温度条件で熱処理を行う場合、0.1 時間以降効果が認められる。また、1500 時間以上では、その効果はほとんど飽和する。従って、0.1 時間以上 1500 時間以下で熱処理することが好ましい。また本発明のポリエステルを熱処理する方法において、時間を短縮するために予め T_g 以上に短時間加熱 (好ましくは T_g の 20°C 以上 100°C 以下の 5 分~3 時間処理する) したのち、40°C 以上ガラス転移温度未満にして熱処理することもできる。又加熱方法においては、加熱倉庫にフィルムのロールをそのまま放置して加熱処理してもよいが、更に加熱ゾーンを搬送して熱処理してもよく製造適性を考慮すると後者の方が好ましい。さらに熱処理で用いられるロール巻き芯は、そのフィルムへの運搬伝達効率がよくいくために中空かないしは加熱出来るように電気ヒーター内蔵または高温液体を流液できるような構造を有するものが好ましい。ロール巻き芯の材質は特に限定されないが、熱による強度ダウンや変形のないものが好ましく、例えばステンレス、ガラスファイバー入り樹脂を挙げることが出来る。

[0034] 次に本発明のポリエステルについて、その写真用支持体としての機能を更に高めるに、種々の添加剤を共存させることが好ましい。これらのポリエステルフィルム中に黄光防止および経時安定性付与の目的で紫外線吸収剤を、繰り込んでも良い。紫外線吸収剤としては、可視領域に吸収を持たないものが望ましく、かつその添加量はポリエステルフィルムの重量に対して通常 0.01 重量%ないし 20 重量%、好ましくは 0.05 重量%ないし 10 重量%程度である。0.01 重量%未満では紫外線劣化を抑える効果が期待できない。紫外線吸収剤としては、2-4-ジヒドロキシベンゾフェン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェン、2-ヒ

ドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ド
 デシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2、
 2'、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、
 2、2'-ジヒドロキシ-4、4'-ジメトキシベンゾ
 フェノンなどのベンゾフェノン系、2(2'-ヒドロキ
 シ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2
 (2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジメトキシベンゾフェ
 ニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ
 3'-ジメトキシベンゾ-5'-メチルフェニル)ベン
 トリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸
 フェニル、サリチル酸メチル等のサリチル酸系、2、4、6
 -トリス(2'-ヒドロキシ-4'-2'-エチルヘ
 キシルオキシ)フェニル)トリアジン、2-フェニル-
 4、6-ジ(2'-ヒドロキシ-4'-2'-エチル
 ヘキシルオキシ)フェニル)トリアジン等のトリアジン系
 紫外線吸収剤が挙げられる。

【0035】また、本発明のポリエステルフィルムを写
 真感光材料用支持体として使用する際の問題となる性質
 の一つに支持体が高屈折率であるために発生するふち
 かぶりの問題が挙げられる。本発明のポリエステル、特に
 芳香族系ポリエステルの屈折率は、1.6～1.7と高
 いのに対し、この上の塗設する感光層の主成分であるゼ
 ラチンの屈折率は、1.50～1.55とこの値より小さ
 い。従って、光がフィルムエッジから入射した時、ベ
 スと乳剤層の界面で反射しやう。従って、ポリエス
 テル系のフィルムはいわゆるライトバイビング現象(ふち
 かぶり)を起こす。この様なライトバイビング現象を回
 避する方法としてはフィルムに不活性無機粒子等を含有
 させる方法ならびに染料を添加する方法等が知られて
 いる。本発明において好ましいライトバイビング防止方法
 はフィルムへイズを着し増加させない染料添加による
 方法である。フィルム染色に使用する染料については特
 に限定を加えるものではないが色調は感光材料の一般
 的な性質上グレー染色が好ましい。また染料はポリエス
 テルフィルムの製膜速度域での耐熱性に優れ、かつポリエ
 ステルとの相溶性に優れたものが好ましい。染料として
 は、上記観点から三環状成製の Dyesin、日本化薬製の
 Kayaset 等ポリエステル系として市販されている染料を
 混合することにより目的を達成することが可能である。
 染色濃度に関しては、マクベス社製の色濃度計にて可
 視光域での色濃度を測定し少なくとも0.01以上である
 ことが必要である。更に好ましくは0.03以上である。

【0036】本発明によるポリエステルフィルムは、用
 途に応じて易溶性を付与すること可能であり、易溶性
 付与手段としては特に限定を加えるところはないが、
 不活性無機化合物の練り込み、あるいは界面活性剤の塗
 布等が一般的な手法として用いられる。かかる不活性無機
 粒子としてはSiO₂、TiO₂、BaSO₄、CaCO₃、タルク、カ
 オリオン等が例示される。また、上記のポリエステル合成

反応系に不活性粒子を添加する外部粒子系による易溶
 性付与以外にポリエステルの重合反応時に添加する触媒
 等を析出させる内部粒子系による易溶性付与方法も採用
 可能である。これら易溶性付与手段には特に限定を加え
 るものではないが、写真感光材料用支持体としては透明
 性が重要な要件となるため、上記易溶性付与方法手段で
 は外部粒子系としてはポリエステルフィルムに比較的近
 い屈折率をもつSiO₂、あるいは析出する粒子径を比
 較的小きくすることが可能な内部粒子系を選択すること
 が望ましい。

【0037】更に、練り込みによる易溶性付与を行う
 場合、よりフィルムの透明性を得るために機能付与した
 層を積層する方法も好ましい。この手段としては具体的に
 は擦擦の押し出し模ならびにフィードバック、ある
 いはマルチマニフォールドダイによる共押出法が例示
 される。これらのポリマーフィルムを支持体を使用する
 場合、これらポリマーフィルムがいずれも疎水性の表面
 を有するため、支持体上にゼラチンを主とした保護コ
 ードかなる写真層(例えば感光性ハロゲン化銀乳剤
 層、中間層、フィルター層等)を強固に接着させる事
 は非常に困難である。この様な難点を克服するために試み
 られた従来技術としては、(1)薬品処理、機械的処理、
 コロナ放電処理、火焼処理、紫外線処理、高周波処理、
 グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、蒸
 気処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をした
 のち、直接写真乳剤を塗布して接着力を得る方法と、
 (2)一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理
 しないで、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する
 方法との二法がある(例えば米国特許第2,698,24
 1号、同2,764,520号、同2,864,755
 号、同3,462,335号、同3,475,193
 号、同3,143,421号、同3,501,301
 号、同3,460,944号、同3,674,531
 号、英国特許第788,365号、同804,005
 号、同891,469号、特公昭48-43122号、
 同51-446号等)。

【0038】これらの表面処理は、いずれも、本来は疎
 水性であった支持体表面に多少共、極性を与える事、
 表面の組織密度を増加させることなどによるものと
 思われ、その結果として下塗液中に含有される成分の極
 性基との親和力が増加すること、ないし接着表面の整平
 度が増加すること等が考えられる。又、下塗層の構成と
 しても種々の工夫が行なわれており、第1層として支持
 体によく接着する層(以下、下塗層第1層と略す)を設
 け、その上に第2層として写真層とよく接する親水性
 の樹脂層(以下、下塗層第2層と略す)を塗布する所謂重
 層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層
 を一層のみ塗布する単層法とがある。

【0039】(1)の表面処理のうち、コロナ放電処理
 は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいず

17

れの方法、例えば特公昭49-5043号、同47-51905号、特開昭47-20887号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131578号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は50Hz〜5000KHz、好ましくは5KHz〜数100KHzが適当である。放電周波数が小さすぎると、安定な放電が得られずかつ被処理物にピンホールが生じ、好ましくない。又周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置の価格が大となり、好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常のポリエステル、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムの濡れ性改良の為に、 $0.001\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2\sim 5\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2\sim 1\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ が適当である。電極と誘導体ロールのギャップクリアランスは $0.5\sim 2.5\text{mm}$ 、好ましくは $1.0\sim 2.0\text{mm}$ が適当である。

【0040】多くの場合、もっとも効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいずれの方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同48-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,286,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,482,335号、同3,475,307号、同3,781,289号、英国特許997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。

【0041】グロー放電処理条件は、一般には圧力は $0.005\sim 20\text{Torr}$ 、好ましくは $0.02\sim 2\text{Torr}$ が適当である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大放電が流れ、スベークがおこりやすく、危険でもある。被処理物を破壊する恐れもある。放電は、真空タンク中で1対以上の空間を置いて配置された金属板或いは金属棒間を高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値をとり得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、 $500\sim 5000\text{V}$ の間で安定な定常グロー放電が起こる。接着性を向上せしめるのに好適な電圧範囲は、 $2000\sim 4000\text{V}$ である。又、放電周波数として、従来技術に見られるように、直流から数100MHz、好ましくは50Hz〜20MHzが適当である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから $0.01\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2\sim 5\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.1\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2\sim 1\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ が適当である。

【0042】次に(2)の下塗法について述べると、これらの方法はいずれもよく研究されており、塗層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリ

18

酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエステルイミ、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、など数多くのポリマーについて、下塗第2層では主としてゼラチンについてその特性が検討されてきた。

【0043】単層法においては、多くの支持体を濡れさせ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることにより良好な接着性を達成している場合が多い。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、酪素、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニールアルコール、ポリアリール共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。

【0044】本発明に使用される支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシン、クロルレゾルシン、メチルレゾルシン、o-クロルレゾル、m-クロルレゾル、p-クロルレゾル、フェノール、o-クロルフェノール、p-クロルフェノール、ジクロルフェノール、トリクロルフェノール、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、抱水クロラルなどあげられる。この中で好ましいのは、レゾルシンとp-クロルフェノールである。本発明の下塗層には公知の種々のゼラチン硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としてはホルム酸（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（アルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、エポキシロヒドリン樹脂、シアマルクロリド系化合物（例えば、特公昭47-6151号、同47-33380号、同54-25411号、特開昭56-130740号に記載の化合物）、ビニルスルホンあるいはスルホン系化合物（例えば、特公昭47-24259号、同50-35807号、特開昭49-24435号、同53-41221号、同59-18944号に記載の化合物）、カルバミルアンモニウム塩系化合物（例えば、特公昭56-12853号、同58-32699号、特開昭49-51945号、同51-58825号、同61-8641号に記載の化合物）、アミジニウム塩系化合物（例えば、特開昭60-225148号に記載の化合物）、カルボジイミド系化合物（例えば、特開昭51-126125号、同52-48311号に記載の化合物）、ヒリジニウム塩系化合物（例えば、特公昭58-50699号、特開昭52-54427号、特開昭57-44140号、同57-46538号に記載の化合

物)、その他ベルギー特許第825、726号、米特許第3、321、313号、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43363号、同58-113929号に記載の化合物などを挙げることができる。

【0045】本発明の下塗層には、画像の透明性や粒状性を実質的に損なわれない程度に無機または有機の微粒子をマット剤として含有させることができる。無機の微粒子のマット剤としてはシリカ(SiO₂)、二酸化チタン(TiO₂)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マット剤としては、ポリメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、米特許第4、142、894号に記載されている処理液可溶性のもの、米特許第4、398、708号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これら微粒子マット剤の平均粒子径は1~10 μ mのもの好ましい。

【0046】これ以外には、下塗層には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明において、下塗層1層用の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、泡水クロラール、クロロフェノールなどの如きエッチング剤を下塗液中に含有させる必要は全くない。しかし所望により前記の如きエッチング剤を下塗中に含有させることは差し支えない。

【0047】本発明に係る下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイココート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米特許第2、881、294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することが出来る。所望により、米特許第2、781、791号、同3、508、947号、同2、941、898号、及び同3、526、528号明細書、原稿別次巻、「コーティング工学」253頁(1973年、朝倉書店発行)などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することが出来る。

【0048】バック層のバインダーとしては、疎水性ポリマーでもよく、下塗層に用いる如き親水性ポリマーであってもよい。本発明の感光材料のバック層には、帯電防止剤、昇降剤、マット剤、界面活性剤、染料、紫外線吸収剤等を含有させることができる。本発明のバック層で用いられる帯電防止剤としては、特に制限はなく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子で例えば特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-90725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。カチオン性高分子としては例えば特開昭49

-121523号、特開昭48-91185号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。またイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭48-85826号、特開昭49-33630号、米特許第2、892、108号、米特許第3、208、312号、特開昭48-87828号、特公昭49-11567号、特開昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0049】本発明のバック層の帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MeO、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。本発明に使用される導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子はその体積抵抗率が10⁷ Ω cm以下、より好ましくは10⁵ Ω cm以下である。下限値としては10⁴ Ω cmである。またその粒子サイズは0.002~0.7 μ m、特に0.005~0.3 μ mとすることが望ましい。

【0050】さらに、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、各種の情報を記録するために磁気記録層を有していてもよい。強磁性体は公知のものを使用することができる。磁気記録層は支持体の感光塗布側の上面(例えば保護層又は最上層)にも設けることができるが、バック面に用いるのが好ましく、塗布または印刷によって設けることができる。また、各種の情報を記録するために光学的に記録するスペースを感光材料に与えてもよい。

【0051】本発明の感光材料がカメラ内で用いられるフィルムのカメラ内での中心部の中空部あるいはスプールは小さい程好ましいが、3mm以下では感材の圧力による写真性の悪化が著しく実用上使用できない。従って本発明では好ましいフィルムのカメラ内での中心部の中空部あるいはスプールは3mm以上であり、又上層は1.2mmが好ましく、更に好ましくは3mmから10mm、特に好ましくは4mmから9mmである。又、スプールの巻き込み内径は同様に小さい程好ましいが、5mm以下では感材の圧力による写真性の悪化が著しく、又多数枚の複製を該膜出来ず実用上使用できない。従って本発明では好ましいカメラ内のスプールの巻き込み内径はスプールは5mm以上であり、又上層は1.5mmが好ましく、より好ましくは6mmから1.3、5mm、更に好ましくは7mmから1.3、5mm、特に好ましくは7mmから1.3mmである。

【0052】次に、本発明のカラー現像処理について説明する。本発明の貫記カラー写真感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄及び同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法により発色画像主線濃度を15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル

21

ル以下のアルカリ性水溶液の発色現象液でもって現象処理を行うことができる。本発明の感光材料の現象処理に用いる発色現象液は、芳香族第一級アミン系発色現象主薬を主成分とし、その濃度が15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下であるアルカリ性水溶液である。この発色現象主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。

【0053】本発明においては、上記発色現象主薬の濃度は20ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下であるが、20ミリモル/リットル未満の濃度であると感光材料に要求される感度、階調などの写真性能を得るには発色現象時間を長くしなければならず、処理温度やpHを高くしても困難である。この処理時間が長くなるとは、カラー現象処理の迅速化が求められている昨今の時流に逆行するものであってラポ業界には到底受け入れられるものではない。一方、濃度が70ミリモル/リットルを超えると発色現象液の性能保持が困難であり、低温なると発色現象主薬の析出、処理液の液面

上部への液の這り上りによる結晶物の付着、現象主薬濃化体量の増加及び現象主薬やその酸化物の感光材料への付着、取り込み量増大などが問題となり好ましくない。【0054】本発明では上記発色現象主薬の濃度は、好ましくは20ミリモル/リットル以上60ミリモル/リットル以下である。より好ましくは25ミリモル/リットル以上50ミリモル/リットル以下の範囲である。上記濃度範囲で本発明の熱処理したポリエステル支持体を用いた感光材料は、経時による発色濃度低下が小さく、カラー現象処理直後の最小濃度(D_{min})の増加や処理後の経時による色像の退色やD_{min}の増加が小さい良好な画質を与える。

【0055】本発明では上記発色現象主薬の濃度範囲において、発色現象処理温度が30℃以上55℃以下の温度で処理されることが好ましい。より好ましくは35℃以上50℃以下の範囲であり、37℃以上45℃以下の温度範囲が特に好ましい。30℃未満の温度では処理時間を長くしないと必要とする写真性能が得られず、また処理の迅速化に対しても好ましいものではない。処理温度が55℃を超えると処理機の保温設備や温度維持に対するコストの増加、処理液の安定した性能保持が困難になるなどの問題がある。

【0056】さらに本発明では上記発色現象主薬の濃度範囲において発色現象処理時間を30秒以上180秒以下の範囲で処理することが好ましい。より好ましくは45秒以上170秒以下の処理時間であり、60秒以上150秒以下の処理時間がさらに好ましい。30秒未満の処理時間では発色現象主薬濃度、処理温度、pH等を高くしても必要とする写真性能を得ることが困難であり、180秒を超える処理時間では迅速処理の要望をかなえることができない。

22

【0057】本発明は、上述したようにポリエステル支持体を使用した感光材料を発色現象主薬濃度が15ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下の発色現象液でもって処理することにより、さらには発色現象処理温度を30℃以上55℃以下の温度範囲及び/または発色現象時間を30秒以上180秒以下の時間範囲で処理することにより不均一現象やフォールの処理時の後細折れやスリ傷の発生がなく、しかも感光材料の経時保存性を改良し、得られる色画像の経時による画質劣化の生じない感光材料の処理方法を提供することができる。

【0058】p-フェニレンジアミン系発色現象主薬としては、公知の化合物を用いることができる。公知の化合物の代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。また、公知の化合物を2種以上組み合わせて使用することができる。そのときの濃度も全使用量の濃度は、上記の濃度範囲である。

P-1 N、N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
P-2 2-アミノ-5-(N、N-ジエチルアミノ)トルエン

P-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン

P-4 4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン

P-5 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン

P-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-[β-(メタンスルホンアミド)エチル]アニリン

P-7 N-(2-アミノ-5-N、N-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド

P-8 N、N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

P-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

P-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン

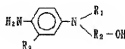
P-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ブトキシエチルアニリン

【0059】上記のp-フェニレンジアミン系発色現象主薬の他、下記式(D)で表わされる化合物も本発明において用いることができ、本発明においてはこの式(D)で表わされる化合物を発色現象主薬として用いることが好ましい。

【0060】

【化10】

式(D)



【0061】式(D)中、R₁は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐の無置換のアルキル基、または主鎖が炭素数

3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝のヒドロキシアルキル基を表す。R₁は主鎖が炭素数3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキレン基、または主鎖が炭素数3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝のヒドロキシアルキレン基を表す。R₂は酸素原子、炭素数1~4の直鎖もしくは分枝のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、またはスルホンアミド基を表す。

【0062】以下、式(D)について詳細に説明する。式(D)において、R₁は炭素数1~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキル基、または主鎖が炭素数3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝のヒドロキシアルキル基を表す。ここで主鎖とはその連結する置換原子とヒドロキシ基の連結基のことを指し、R₁が複数のヒドロキシ基を有する場合には、その炭素数が最も少なくなるものを指す。R₁の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、n-ヘキシル、ネオペンチル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、5-ヒドロキシペンチル、6-ヒドロキシヘキシル、4-ヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル、5-β-ジヒドロキシヘキシル、7-ヒドロキシヘプチル、8-ヒドロキシオクタール、8-ヒドロキシオクタールなどが挙げられる。

【0063】R₁は主鎖が炭素数3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキレン基、または主鎖が炭素数3~8である炭素数3~8の直鎖もしくは分枝のヒドロキシアルキレン基を表す。ここで主鎖とはその連結する置換原子と式(D)中に記載したヒドロキシ基の連結基のことを指し、R₁が一つ以上のヒドロキシ基を有する場合には、置換原子側から数えて最も炭素数が少なくなる炭素原子上に結合しているヒドロキシ基が、式(D)中に記載したヒドロキシ基に該当し、その連結基を主鎖とする。R₁の具体例としては、例えばトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、3-メチルトリメチレン、3-メチルペンタメチレン、2-メチルペンタメチレン、2-エチルトリメチレン、3-(2-ヒドロキシエチル)トリメチレン、8-(1,2-ジヒドロキシエチル)ヘキサメチレンなどが挙げられる。

【0064】式(D)において、R₂およびR₃は、R₁

が炭素数1~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキル基であって、R₁が主鎖が炭素数4~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキレン基であるか、またはR₂が主鎖が炭素数4~8である炭素数4~8の直鎖もしくは分枝のヒドロキシアルキル基であって、R₁の主鎖の炭素数が4~8、特に4~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキレン基であることが好ましい。式(D)においてより好ましくは、R₁が炭素数1~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキル基であって、R₂がテトラメチレン基である場合である。

【0065】式(D)において、R₂が炭素数1~8の直鎖もしくは分枝の無置換のアルキル基である場合、その炭素数は1~4であることが更に好ましい。中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基であることが特に好ましく、エチル基であることが最も好ましい。

【0066】R₃は酸素原子、炭素数1~4の直鎖もしくは分枝のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、またはスルホンアミド基を表す。これらの基はさらに置換可能な基で置換されていても良い。さらに詳しくはR₃は酸素原子、炭素数1~4の直鎖もしくは分枝のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、3-ヒドロキシプロピル、2-メタンスルホンアミドエチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ)、アルキルアミノ基(例えばエチルアミノ、ジメチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ)、ウレイド基(例えばジメチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えばN、N-ジメチルスルファモイルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばエトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、2-メトキシエタンスルホンアミド)などが挙げられる。

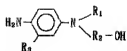
【0067】R₃はアルキル基またはアルコキシ基であることが好ましい。さらに好ましくは、R₃は置換基にて置換されていない直鎖もしくは分枝のアルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基であることがさらに好ましく、中でもメチル基、エチル基であることが好ましく、メチル基であることが最も好ましい。次に本発明における式(D)で表される代表的な環状主鎖の具体例を示すがこれらによって本発明が限定されるものではない。

【0068】

【化11】

25
式 (D)

26



化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-1	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃
D-2	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃
D-3	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHCH ₂ - CH ₃	-CH ₃
D-4	-C ₂ H ₅	-CH-CH ₂ CH ₂ - CH ₃	-CH ₃
D-5	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-C ₂ H ₅
D-6	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	-C ₂ H ₅
D-7	-C ₂ H ₅ (n)	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃
D-8	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-C ₂ H ₅ (n)
D-9	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-C ₂ H ₅ (n)
D-10	-C ₂ H ₅ (n)	-(CH ₂) ₅ -	-CH ₃
D-11	-C ₂ H ₅ (n)	-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃
D-12	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	-CH ₃
D-13	-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ - CH ₃	-C ₂ H ₅
D-14	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH- CH ₃	-C ₂ H ₅

{0089}

{化12}

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-15	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHCH ₂ - CH ₃	-CH ₃
D-16	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH- CH ₃	-CH ₃
D-17	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃
D-18	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-CH ₃
D-19	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅
D-20	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-CH ₃
D-21	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-CH ₃
D-22	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅
D-23	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅ (i)
D-24	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -CH- CH ₃	-CH ₃
D-25	-C ₂ H ₅ (n)	-(CH ₂) ₈ -CHCH ₂ - CH ₃	-C ₂ H ₅
D-26	-CH ₂ CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	-(CH ₂) ₈ -	-CH ₃
D-27	-CH ₂ CH ₂ CHCH ₂ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅
D-28	-(CH ₂) ₈ OH	-(CH ₂) ₈ -	-C ₂ H ₅ (t)
D-29	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₈ -	H
D-30	-C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₈ -	-OCH ₃

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃
D-31	$-(CH_2)_5OH$	$-(CH_2)_8-$	$-OC_2H_5$
D-32	$-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)OH$	$-(CH_2)_3-$	H
D-33	$-C_8H_7(n)$	$-(CH_2)_3-$	H
D-34	$-(CH_2)_4OH$	$-(CH_2)_4-$	$-OC_2H_5(i)$
D-35	$-(CH_2)_5OH$	$-(CH_2)_8-$	$-NHCOOC_2H_5$
D-36	$-CH_3$	$-(CH_2)_2-$	$-OC_2H_5(l)$
D-37	$-C_6H_5(n)$	$-(CH_2)_3CH-CH_2OH$	$-CH_3$
D-38	$-C_8H_7(n)$	$-(CH_2)_3-$	$-H(CH_2)_2$
D-39	$-(CH_2)_5OH$	$-(CH_2)_3-$	$-NHCO_2R(CH_2)_2$
D-40	$-(CH_2)_3CHCH_2OH$	$-(CH_2)_4-$	$-NHCO_2CH_3$
D-41	$-C_8H_7(l)$	$-(CH_2)_5-$	$-NHCON(CH_2)_2$
D-42	$-CH_3$	$-(CH_2)_7-$	$-CH_3$
D-43	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_8-$	$-CH_3$
D-44	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_7-$	$-CH_3$
D-45	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_6-$	$-OCH_3$
D-46	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_5-$	$-CH_3$

【0071】式(D)の発色現像主薬は、例えばジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ73巻、3100頁(1952年)、英国特許第807,899号、欧州特許公開第517214A1号、特開平3-246543号、同4-443号に記載の方法に準じて容易に合成することが出来る。式(D)で示される化合物のうち、最も好ましい化合物として例示化合物D-12を挙げる事ができる。

【0072】p-フェニレンジアミン系発色現像主薬は、遊離アミンとして保存してもよいが、一般には無機酸、有機酸の塩として製造、保存し、処理液に添加するときに始めて遊離アミンとなるようにする場合が好ましい。p-フェニレンジアミン系発色現像主薬を造塩する無機、有機の酸としては例えば塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸等が挙げられる。これらの中で硫酸、p-トルエンスルホン酸の塩とすることが好まし

く、硫酸との塩として造塩することが最も好ましい。例えば、例示化合物D-12は硫酸塩として得られ、その融点は112~114℃(水-エタノールより再結晶)であり、また例示化合物D-2も硫酸塩として得られ、その融点は158~180℃(水-エタノールより再結晶)である。

【0073】式(D)の現像主薬は、現在広くカラーネガ用の現像主薬として用いられている前記P-5と比較し、疎水性が高く現像活性に優れ、しかも疎水性の高い現像主薬において生じる現像抑制がないことを特徴とする現像主薬である。さらに、疎水性が高いにもかかわらず本発明の前記ポリエステル系支持体を使用した感光材料にあっては、処理後の経時による最小温度の増加がなく、良好な保存性を示し画質(色再現性)を劣化させることがない。

【0074】式(D)で表わされる発色現像主薬は、前記代表的な化合物として例示したP-1~P-11の化

31

合物と組み合わせて使用することができる。式(D)で表わされる化合物を組み合わせて用いることもできるが、いずれにしても発色現像液中のこれら発色現像主薬の全濃度は20ミリモル/リットル以上70ミリモル/リットル以下の範囲である。好ましくは20〜60ミリモル/リットルの範囲であり、より好ましくは25〜50ミリモル/リットルの範囲である。

【0075】本発明の感光材料をカラー現像処理する発色現像液は、アルカリ性水溶液である。アルカリ性水溶液とは、発色現像液のpH値(25℃)が9.0以上であることをいう。pH値としては9.0以上13.5以下であり、好ましくは10.0以上12.5以下の範囲であり、より好ましくは10.0以上11.5以下の範囲である。これらのpH値を維持するには後述する炭酸塩、リン酸塩、水酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩などのpH緩衝剤を用いる。

【0076】上記に説明したように本発明では、ガラス転移温度が50℃以上200℃以下であり、支持体成形後下塗り層塗設前あるいは下塗り層塗設後ハロゲン化炭素層塗設前に40℃以上ガラス転移温度未満の温度で熱処理されたポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなる支持体を使用しハロゲン化銀カラー等真感光材料を製作したとき、ロール状に巻き込まれたフィルムをギンチ加工作業性を改善し、後述するカラー現像処理後のカラー値を小さくでき、カラー現像処理時のスリ傷、現像ムラが低減でき、カラー現像時のフィルムの後端折れを減少することができる。さらに感光材料の経時保存性をも改良する。また、発色現像主薬濃度が20〜70ミリモル/リットルのアルカリ性発色現像液で、さらに後述するカラー現像処理を実施しても、処理後の色面像の経時による退色を防止し、最小濃度(Dmin)の増加が小さい画質改良効果を与える。この色面像の改良効果の程度は支持体の重合比、共重合体の組成比、添加物、支持体の厚みあるいは表面処理法、下塗り層の組成などによって変わるが、基本的には上に説明した熱処理されたポリ(アルキレン芳香族ジカルボキシレート)重合体からなる支持体の使用に因るところが大きい。

【0077】次に本発明において用いられる発色現像液のその他の処理剤に関して詳細を述べる。本発明のカラー現像液には、本発明の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を直接併用する化合物として、特開昭63-5341号、同63-106655号あるいは特開平4-14448号に記載の各種ヒドロキシルアミン類、特開昭63-43138号に記載のヒドロキサン酸類、同63-148041号に記載のヒドラジン類やヒドラジド類、同63-44657号および同63-58443号に記載のフェノール類、同63-44658号に記載の α -ヒドロキシケトン類や α -アミノケトン類、同63-36244号に記載の各種糖類などを含有することができ

32

る。また、上記化合物と併用して、特開昭63-4235号、同63-24254号、同63-21647号、同63-146040号、同63-27841号および同63-25854号等に記載のモアミン類、同63-30845号、同63-14640号、同63-43139号等に記載のジアミン類、同63-21647号、同63-26655号および同63-44655号に記載のポリアミン類、同63-53551号に記載のニトロキシラジカル類、同63-43140号及び同63-35549号に記載のアルコール類、同63-56654号に記載のオキシム類および同63-239447号に記載の3級アミン類を使用することができる。その他保恒剤として、特開昭57-44148号および同57-53749号に記載の各種金属類、同59-180588号に記載のサリチル酸類、同54-3682号に記載のアルカノールアミン類、同58-94349号に記載のポリエチレンアミン類、米国特許第3,746,544号に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に好ましい保恒剤としては、特開平3-144446号の一般式(1)で表されるヒドロキシルアミン類であり、中でもメチル基、エチル基あるいはこれらアルキル基にスルホ基やカルボキシ基を有する化合物が好ましい。これらの保恒剤の添加量としてはカラー現像液1リットル当たり20ミリモル〜200ミリモル、好ましくは30ミリモル〜150ミリモルである。

【0078】その他本発明のカラー現像液には、上記特開平3-144446号公報に記載の各種添加剤を使用できる。例えば、pHを保持するための緩衝剤としては同公報(9)ページの炭酸塩、リン酸塩、水酸塩、ヒドロキシ安息香酸類など、キレート剤としては同ページの各種アミノポリカルボン酸類、ホスホン酸、スルホン酸類で好ましくはエチレンジアミン四酢酸、トリメチレンホスホン酸、1,3-ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン-N, N', N'-トータキス(メチレンホスホン)、カチコール-3, 5-ジスルホン酸が良い。カラー現像液はこれらの緩衝剤を用いてpHを9.0〜13.5の範囲、さらには10〜12.5の間に維持することが好ましい。より好ましくはpHが10〜11.5である。現像促進剤としては例えば同公報(9)から(10)ページに記載の各種添加剤を用いることができる。カブリ防止剤としては同公報(10)ページに記載のハロゲン化イオン、有機カブリ防止剤が挙げられる。特に臭化イオン濃度は、カラー現像液中の現像主薬濃度が20ミリモル/リットル以上の高い時や42℃以上の高温処理する場合には20ミリモル〜80ミリモル/リットルのように高い方が好ましい。また、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加

してもよい。

【0079】本発明においては上述した発色現象液を用いて処理するときの処理温度は、30℃以上55℃以下の温度で処理を行う。好ましくは35℃以上50℃以下であり、より好ましくは40℃以上45℃以下の範囲である。このような高い温度での処理は、カラー現像処理時間を短縮することができ、処理の迅速化のみならず本発明の前記ポリエステル系支持体を使用した感光材料では、処理後の感光材料の最小値増加が小さく、高画質保持に有利である。なお、本発明の上述の発色現象液を用いて上記処理温度で処理するときの処理時間としては、30秒～3分30秒が好ましいが、さらに45秒～3分が好ましく、特に好ましくは1分～2分30秒の範囲である。

【0080】本発明においては、カラー現像処理は通常連続（ランニング）処理が行われるが、連続処理を行うときの発色現象の補充量は、感光材料1㎡処理当たり60ミリリットル以下である。好ましくは75～800ミリリットルの補充量であり、より好ましくは75～300ミリリットルであり、特に80～200ミリリットルの補充量が好ましい。このような低補充量の発色現象処理を本発明の感光材料に適用しても、疲労した発色現象液の循環が多くなるにもかかわらず処理後の感光材料の最小値増加はほとんど認められず、また経時しても最小値増加は小さく、処理後の感光材料を高画質に保持できる。

【0081】本発明において、発色現象処理された感光材料は、そのあと脱銀処理される。ここでいう脱銀処理以降の全処理とは、基本的には漂白処理と定着処理からなるがこれらを同時に行う漂白定着処理及びこれらを組み合わせた処理、それに水洗もしくは安定化処理を組み合わせて構成される。これらの代表例を示すと、

- (1) 漂白－定着－安定化
- (2) 漂白－定着－水洗－安定化
- (3) 漂白－漂白定着－水洗－安定化
- (4) 漂白－漂白定着－定着－水洗
- (5) 漂白－漂白定着－定着－安定化
- (6) 漂白－漂白定着－定着－水洗－安定化
- (7) 漂白－漂白定着－安定化
- (8) 漂白－漂白定着－水洗
- (9) 漂白定着－定着－水洗－安定化
- (10) 漂白定着－定着－安定化
- (11) 漂白定着－水洗－安定化
- (12) 漂白定着－安定化

を挙げることができる。なお、漂白－定着、漂白－漂白定着、漂白定着－定着の間には必要によっては水洗があってもよい。これらのうち(1)、(6)、(8)が好ましい。

【0082】本発明において、脱銀処理以降の全処理時間が90秒以上210秒以下であるというのは、上記代

表例として示した漂白もしくは漂白定着から最終工程の水洗もしくは安定化処理終了までの処理時間をいう。脱銀処理以降の好ましい全処理時間は90秒以上180秒以下である。本発明の上記処理時間においては、脱銀処理が不完全なために残存する銀による色再現性の低下、処理時間を短縮した迅速処理により発色現象時に支持体を含め感光材料に取り込まれた現像主薬等の残像により、カラー現像処理後の経時による最小値（Dmin）の著しい増加が生じたり、色像の色相に変化を与えるような面質の劣化は極めて小さい。また色像堅牢性を低下させることもない。従って面質を低下させることなく迅速処理を行うことができる。このように処理時間を短縮しても処理後の経時によるDminの増加による面質の低下や色像堅牢性の劣化を起さないのは、前記本発明の熱処理されたポリエステル支持体を使用した感光材料を使用することによって達成できたものである。

【0083】上記脱銀処理工程に用いられる漂白剤としては、特開平4-127739号、第4ページ右下欄から第5ページ左上欄の1、3-プロピレンジアミン四酢酸鉄塩塩を主とする漂白剤、特開平4-73847号に記載のカルバモイル系の漂白剤、特開平4-174432号に記載のヘチロ酸を有する漂白剤、N-(2-カルボキシフェニル)イミニ二酢酸第二鉄塩を主とする欧州特許公開第520457号に記載の漂白剤、エチレンジアミン-N-2-カルボキシフェニル-N', N'-二酢酸第二鉄酢酸を主とする特開平3-252775号記載の漂白剤、欧州特許公開第501479号に記載の漂白剤、特開平4-127145号に記載の漂白剤、特開平3-144448号公報の(1)ページに記載のアミノポリカルボン酸第二鉄塩又はその塩が好ましく用いられる。本発明の脱銀処理液には漂白剤の他に前述の特開平3-144448号公報の(12)ページに記載の再ハロゲン化剤、p-ヒドロキシ及び公知の添加剤、アミノポリカルボン酸、有機ホスホリ酸類等が使用できる。また、本発明において、漂白液またはその前液には、各種漂白促進剤を添加することができる。このような漂白促進剤については、例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,821号明細書、英国特許第1,138,842号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物、特開昭50-140129号公報に記載のチアソリジン誘導体、米国特許第3,706,561号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭58-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特許第2,748,430号明細書に記載のポリエチレンオキシド類、特開昭45-8836号公報に記載のポリアミン化合物などを用いることができる。特に好ましくは英国特許第1,138,842号明細書、特開平2-190856

号に記載のようなメルカプト化合物が好ましい。

【0084】定着能を有する処理液には、保固剤として亜硫酸塩（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム）、ヒドロキシルアミン類、ヒドラジン類、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物（例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、特に好ましくは特開平3-158484号記載の化合物）又は特開平1-231051号明細書に記載のスルフィン酸化合物などを含有させることができる。さらに、各種の蛍光増白剤や清泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。さらに定着能を有する処理液には処理液の安定化の目的で各種アミノポリカルボン酸類や、有機ホスホン酸類等のキレート剤の添加が好ましい。好ましいキレート剤としては、1-ヒドロキシエチレンジン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン-N,N',N'-トリメチレンホスホン酸（メチレンホスホン酸）、ニトリロリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、1,2-プロピレンジアミン四酢酸を挙げることができる。

【0085】定着能を有する処理液はpH調節するため、または緩衝剤としてpKaが6.0～9.0の範囲の化合物を含有させることができる。これらの化合物としてはイミダゾール化合物が好ましい。イミダゾール化合物は、0.01モル/リットル以上含有させることが好ましい。イミダゾール化合物のより好ましい添加量は、0.1～10モル/リットルであり、特に好ましくは0.2～3モル/リットルである。イミダゾール化合物とは、イミダゾール及びその誘導体を表し、イミダゾールの好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。また、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、更にアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等と置換されていてもよい。イミダゾールの置換基の好ましい総炭素数は1～6であり、最も好ましい置換基はメチル基である。具体的に好ましい化合物としてはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾールであり、最も好ましい化合物はイミダゾールである。

【0086】また定着能を有する処理液は銀回収処理することが好ましい。漂白能を有する処理液の場合はオーバーフローをストップし、再生剤を使用して再生する。定着能を有する液と漂白能を有する液は別々に分離されていてよい。漂白定着液として使用してもよい。定着能を有する液と漂白能を有する液は別々に分離されている場合は廃液は主に定着能を有する液あるいは、定着能を有する液をインラインで銀回収し回収後の廃液を排出する。銀回収はインラインで行う以外にオーバーフローをまとめて銀回収処理をし、処理後の液を再生利用してもよい。漂白定着液の場合はインライン銀

回収し、回収後の廃液を排出し、漂白定着液のオーバーフローは再生再利用する。上記定着能を有する処理液は公知の方法で銀回収を行うことができるが、銀回収法としては、電気分解法（仏国特許第2,299,687号記載）、沈澱法（特開昭52-73037号、独国特許第2,331,220号記載）、イオン交換法（特開昭51-17114号、独国特許第2,548,237号記載）及び金属置換法（英特許第1,353,805号記載）等が有効である。これらの銀回収法はタンク液の中からインラインで行うと迅速処理適性が更に良好となるため好ましい。本発明において漂白、漂白定着、定着の組合せよりなる銀回収工程の処理温度は30～50℃、好ましくは35～50℃である。pHは3.0～9.0、好ましくは4.0～8.0が好ましい。また上記銀回収工程の処理時間は20秒～180秒が好ましく、更には25秒～150秒が好ましく、特に30秒～120秒が好ましい。

【0087】定着能を有する処理工程の後には、通常、水洗処理工程を行う。定着能を有する処理液で処理後、実質的な水洗を行わず、安定液を用いた安定化処理を行う簡便な処理方法を用いることもできる。水洗工程に用いられる水洗水及び安定化工程に用いられる安定液には処理後の感光材料の乾燥時の水漬ムラを防止するため、種々の界面活性剤を含有させることができる。中でもノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましく、特にアルキルフェノールエチレンオキサリド付加物が好ましい。アルキルフェノールとしては特にオクチル、ノニル、ドデシル、ジノニルフェノールが好ましく、またエチレンオキサリド付加物数としては特に8～14が好ましい。さらに清泡効果の高いシリコン系界面活性剤を用いることも好ましい。

【0088】水洗水及び安定液中には、水アカの発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止のために、種々の防カビ剤、防カビ剤を含有させることもできる。また水洗水及び安定液中には、各種キレート剤を含有させることが好ましい。好ましいキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸（1-ヒドロキシエチレンジン-1,1-ジホスホン酸、N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸などの有機ホスホン酸、あるいは、欧州特許345,172A1号に記載の無水マレイン酸ポリマーの加水分解物など）をあげることができる。また、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保固剤を水洗水及び安定液に含有させることも好ましい。

【0089】水洗あるいは安定液は多段向流方式による処理が望ましい。該多段向流方式は、従来のクロスオーバーラックによる搬送方式に用いてもよいが、水洗効率向上のために例えば特開平2-240651号に記載の

様な水洗浴を多室に分離し隔壁部で液中スクイズする多室水洗方式において向流水洗することが特に好ましい。多室の個数は2室以上が必要で好ましくは3室以上、更には4室以上が好ましい。また逆流透過装置を用いて水洗効率をあげることが好ましい。該逆流透過装置の仕様は透過膜透過後の水を水洗または安定浴の後浴に導入し、濃縮液はその前浴に導入するのが好ましく、最も好ましくは透過水を最終浴に導入し、濃縮液はその前浴に導入するのがよい。

【0090】安定化工程で用いる安定液としては、色素画像を安定化させる処理液、例えば、有機酸やpH3～6の緩衝能を有する液、アルヒド(例えば、ホルマリンやグルタルアルヒド)を含有した液などを用いることができる。安定液には、水洗水に添加できる化合物を全て含有することができ、その他必要に応じて集化アンモニウムや亜硫酸アンモニウム等のアンモニウム化合物、B₁、A₁などの金属化合物、蛍光増白剤、破膜剤、米國特許第4,786,583号に記載のアルカノールアミンなどを用いることができる。

【0091】また、安定液には色素画像を安定化させる化合物、例えば、ホルマリン、m-ヒドロキシベンズアルデヒド等のベンズアルデヒド類、ヘキサメチレントラミン及びその誘導体、ヘキサヒドロトリアジン及びその誘導体、ジメチロール尿素、N-メチロールピラゾールなどのN-メチロール化合物、有機酸やpH緩衝剤等が含まれる。これらの化合物の好ましい添加量は安定液1リットルあたり0.001～0.02モルであるが、安定液中の遊離ホルムアルデヒド濃度は低い方がホルムアルデヒドガスの飛散が少なくなるため好ましい。このような点から色素画像安定化剤としては、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、ヘキサメチレントラミン、N-メチロールピラゾールなどの特開平4-270344号記載のN-メチロールアゾール類、N₁N'-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン等の特開平4-313753号や同4-359249号記載のアゾリルメチルアミン類が好ましい。また、その他必要に応じて集化アンモニウムや亜硫酸アンモニウム等のアンモニウム化合物、B₁、A₁などの金属化合物、蛍光増白剤、破膜剤、米國特許第4,786,583号に記載のアルカノールアミン、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保固剤を含有させることも好ましい。これらの内、特開平1-231051号公報に記載のスルフィン酸化合物(例えば、ペンゼン sulfonide、トルエンスルフィン酸、あるいはこれらのナトリウム、カリウム等の塩)が好ましく、これらの添加量としては安定液1リットルあたり 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モルが好ましく、特に 3×10^{-4} ～ 5×10^{-1} モルが好ましい。

【0092】安定液のpHとしては、5～9が好ましく、6.0～8.5更に好ましい。水処理工程や安定化工

程の補充量としては単位面積当たり前浴からの持込量の1～50倍、好ましくは1～20倍、より好ましくは1～7倍である。処理時間は水洗及び/又は安定化工程の全処理時間で2分30秒以下が好ましく、1分30秒以下が更に好ましい。これらの水洗工程や安定化工程に用いられる水としては、水道水が使用できるが、イオン交換樹脂などによってCa、Mgイオン濃度を5mg/リットル以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等より殺菌された水を使用するのが好ましい。また、水洗工程または安定化工程のオーバーフロー液は前浴である定着液を有する浴に流入させる方法を用いることにより、廃液量を低減させることができるので好ましい。

【0093】本発明の処理においては、蒸発による濃縮を補正するために、適当な水または補正液ないし処理補充液を補充することが好ましい。水補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号、同1-254960号公報記載の、漂白槽とは別のモニター水槽を設け、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白槽に水を補充する方法や特開平3-248155号、同3-249644号、同3-249845号、同3-249646号公報記載の液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。各処理槽の蒸発分を補正するための水は、水道水を用いてもよいが上記の水洗工程に好ましく使用される脱イオン処理した水、殺菌された水とするのがよい。

【0094】また蒸発防止あるいは液の劣化防止の観点から液が空気と接触する面積(開口面積)はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積(cm^2)を処理液の体積(cm^3)で割った値を開口率とすると、開口率は $0.01(\text{cm}^{-1})$ 以下が好ましく、 $0.005(\text{cm}^{-1})$ 以下がより好ましい。

【0095】本発明の感光材料は、前記支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層厚に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感色性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層に設けられる。しかし、目的に応じて上記設け順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感色性層が挟まれたような設け順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の層および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開第61-43748号、同59-1

13438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカラー、D.I.R.化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように減色防止剤を含んでいてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる順に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間に非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も近い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GL)/低感度緑感光性層(OL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(OL)の順、またはBL/GL/OL/RH/RLの順、またはBH/GL/GL/OL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も近い側から青感光性層/GL/RH/OL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も近い側から青感光性層/GL/OL/RH/RLの順に配列することもできる。また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このように感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感光性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合でも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、米特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89950号の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重畳効果のドナー層(DL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0096】本発明に用いられる写真感光材料の感光乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は0.5モル%以上30モル%以下のヨウ化銀を含む。ヨウ化銀、ヨウ化銀、もしくはヨウ化銀と銀を含む。特に好ましいのは2モル%から10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ化銀

銀である。この範囲のハロゲン化銀を用いると、本発明における超微細分散物と処理方法を用いた効果が大きく、より高い発色濃度や効率を得られる。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形が得られる。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μm以下の微粒子でも投影面積直径が約10μmに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージングNo.17643(1978年12月)、22~23頁、「I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)」、および同No.18716(1979年11月)、648頁、同No.307105(1989年11月)、863~865頁、およびグラフィックズ「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(C.P. Graf, Idées, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、グラフィックズ「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(C.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、セリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikan et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0097】米特許第3,574,628号、同3,655,394号および英特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ着、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gatoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248-257頁(1970年)；米特許第4,434,226号、同4,424,321号、同4,433,048号、同4,439,520号および英特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一律なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造を有していてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されているものでもよく、また例えばロタン銀、酸化銀などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されているものでもよい。また種々の結晶の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-113542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0098】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、同No.18715および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の光露光部および露光部を問わず、一條に（非像線に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶられたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩化銀、沃興化銀、沃興化銀、塩化沃興化銀のいずれかを用いることができる。これらのかぶられたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な規定はないが、平均粒子サイズとしては0.02~0.75 μ m、特に0.05~0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でも*

*よく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0099】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための露光露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃興化銀を含有してもよい。好ましくは沃興化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μ mが好ましく、0.02~0.2 μ mがより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザイン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。本発明の感光材料の塗布量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0100】本発明に使用できる公知の専用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	R D 17643	R D 307105
1. 化学増感剤	2 3 頁	648頁右欄 866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	866~868頁 ~649頁右欄
4. 増白剤	2 4 頁	647頁右欄 868頁
5. かぶり防止 剤、安定剤	24 ~ 25頁	649頁右欄 868~870頁
6. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ~ 26頁	649頁右欄 ~650頁左欄
7. ステイン 防止剤	25 頁右欄	650頁左欄 ~右欄
8. 色素画像 安定剤	2 5 頁	650頁左欄 872頁
9. 硬膜剤	2 6 頁	651頁左欄 874~875頁
10. バインダー	2 6 頁	651頁左欄 873~874頁
11. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	650頁右欄 876頁
12. 塗布助剤	26 ~ 27頁	650頁右欄 875~876頁

【0101】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号、同第4,414,309号と同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4,740,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現象起選によって生成した現象顕量とは無関係にかぶせ剤、現象促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、国際公開W088/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP 317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0102】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643, VII-C~G、および明No. 307105, VII-C~Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,820号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英特許第1,425,020号、同第1,478,760号、米特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、同第5,118,599号、欧州特許第249,473A号、同第447,989A号、同第482,552A号に記載のものが好ましい。

【0103】本発明においては、前記式(M)又は(m)で表わされるマゼンタカプラーを使用することが好ましい。次に式[M]で表わされる化合物について詳しく述べる。式[M]で表わされるピラゾロアゾール系カプラーの中でも、発色色素の吸収特性の点で、米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ[1,2-b]ピラゾール類、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール類、及び米国特許第3,725,067号に記載のピラゾロ[1,5-c][1,2,4]トリアゾールが好ましい。

【0104】置換基R₁、X₁及びZで表わされるアゾール環の置換基の詳細については、例えば米国特許第4,540,654号明細書の第2カラム第41行~第8カラム第27行に記載されている。R₂、Zで表わされるアゾール環の置換基としては、アルキル基、アリ-

ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが好ましく、X₁としては、水素原子以外の、現象主鎖の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基、特にハロゲン原子、アリールオキシ基が好ましい。中でも、特開昭61-65245号に記載されるような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2,3または6位に連結したピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-65246号に記載される分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されるアルコキシフェニルスルホンアミドパラスタ基をもつピラゾロアゾールカプラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載される6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラー、及び特開平2-201443号に記載される分子内にカルボンアミド基をもつピラゾロトリアゾールカプラーが好ましい。式(M)で表わされるピラゾロアゾールカプラーの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

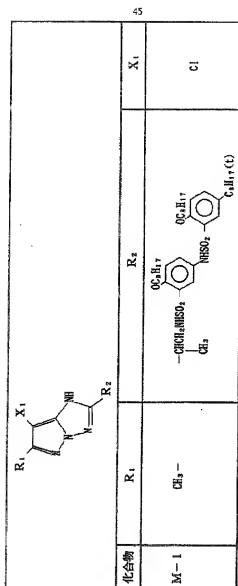
【0105】

【化14】

(24)

[0108]

[化15]



10

20

30

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-2	CH ₃ -		Cl
M-3	同上		同上
M-4	同上		同上
M-5	同上		同上

[0107]




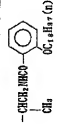

[化16]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-6			
M-7	同上		同上
M-8			同上

【0108】

【化17】

51

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-9	$* - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O} -$ OC_6H_4 $\text{SO}_2\text{NH} - *$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{t})$		
M-10	$\text{CH}_3 > \text{CH} - \text{O} -$		同上
M-11	$\text{C}_6\text{H}_5 -$		

52








[0109]

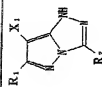
[化18]

[0110]

[612]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-12	CH ₃ -		Cl
M-19			
M-14	同上		

化合物	R ₁	R ₂		X ₁
		R ₂		
M-18	CH ₃ -	HO-  -SO ₂ -  -OCH ₂ COOH	 -(CH ₂) ₇ -	Cl
M-19	同上	H ₂ C ₁₂ O-  -SO ₂ NH-	 -(CH ₂) ₇ -	同上
M-20	同上	 -CH(CH ₂ SO ₂ (CH ₂) ₇)- 		同上



[0112]

[化21]

61

62

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-24	C ₁₂ H ₅ -		
M-25	CH ₃ -		Cl
M-26	同上		同上



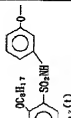



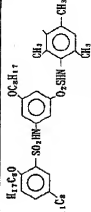
[0114]

[化23]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-27	CH ₂ -	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{L}) \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{O---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCOCH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{L}) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} $	Cl
M-28	C ₂ H ₅ -	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCOCH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} $
M-29	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---} \text{CHO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Cl
M-30	CH ₂ -	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{17}(\text{G}) \\ \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array} $	Cl

[0115]

[化24]

化合物	R ₁	R ₂	X ₁
M-31			Cl
M-32		H ₂ C ₂ —	同上
M-33		H ₂ C ₂ —	
M-34		H ₂ C ₂ —	Cl
M-35	CH ₃ —		Cl

【0116】式【M】で表わされるカブラーは、米国特許第4,540,854号、同4,705,863号、特開昭81-65245号、同82-209457号、同82-249155号、特公昭47-27411号、米国特許第3,725,067号などに記載の方法により合成することができる。

【0117】以下に式【m】で表わされる化合物について詳しく述べる。式【m】で表わされる5-ピラゾロン系マゼンタカブラーの中でも、R₁₁がアシル基、Arは1個以上のハロゲン原子（特に塩素原子）が置換したフェニル基、そしてX₁₁は水素原子、またはアルキルもしくはアリールチオ基、もしくはアゾリル基のカップリン

グ置換基の場合が好ましい。

【0118】これら好ましい基について詳しく述べると、R₁₁はアセチル、ビバロイル、テトラデカノイル、2-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)アセチル、2-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)ブタノイル、ベンゾイル、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)ベンゾイルなどのアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有してもよく、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。

【0119】Arは2,4,6-トリクロロフェニル、2,5-ジクロロフェニル、2-クロロフェニルなどの

置換フェニル基である。X₁₁は好ましくは水素原子を除く現像主薬酸化物とのカップリング反応時に離脱可能な基である。

【0120】X₁₁の好ましいカップリング離脱基はドデシルチオ、ベンシルチオ、1-カルボキシルドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2,5-ジオクチルオキシフェニルチオ、2-(2-エトキシエトキシ)-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-ヒパロイルアミノフェニルチオ、テトラゾリルチオなどのアルキルもしくはアリールチオ基、または1-ヒラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、もしくは5-クロロ-1,2,4-トリアゾール-1-イルなどのアゾリル基である。

【0121】これらのカップリング離脱基を有する2当量カブラーの好ましい置換基の組み合わせは特開昭57-35858号及び特開昭51-20826号に記載されているものである。



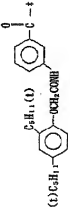
【0122】好ましいカブラーの具体例を以下に列挙する。

【0123】

【化25】




20

30

	* ; 結合部位	
	R ₁₁	R ₁₂
	化合物	m-1
	Ar	H
		

【0124】



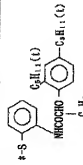

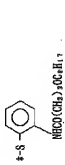
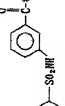
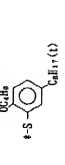
40 【化26】

化合物	R ₁₁	Ar	X ₁₁
m-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_{75-95}-\text{CH}_2-\text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(重量比、以下同じ)</p>		H
m-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_{75-95}-\text{CH}_2-\text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
m-4	$\begin{array}{c} \text{(1)C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{(1)C}_6\text{H}_4-\text{OCOCOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	同上	H

[0125]

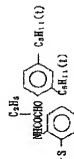


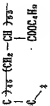

[化27]

化合物	R ₁₁	Ar	X ₁₁
m-5			
m-8		同上	
m-7		同上	

化合物	R ₁₁	A ₁	X ₁₁
m-8	 C ₁₂ H ₁₃ NHCOCH ₂ -CO-		 C ₆ H ₁₁ (1)
m-9	 C ₁₂ H ₁₃ SO ₂ -	同上	 C ₆ H ₁₁ (1)
m-10	 C ₁₂ H ₁₃ -SO ₂ NH-	同上	 C ₆ H ₁₁ (1)

化合物	R ₁₁	A ₁	X ₁₁
m-11			
m-12		同上	
m-13		同上	

[0128]
[化30]

X ₁₁	H	
Ar		
R ₁₁		
化合物	m-14	m-15

【0129】カップリング離脱基を有する代表的な2当量カブラーの合成法は特開昭51-20828号及び同57-35858号に詳しく記載されている。また、上記カブラーの具体例以外に国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号、同WO92/18903号、同WO93/2392号に記載のカブラーを使用することができる。

【0130】本発明においては、前記本発明の支持体を使用し、上述したマゼンタカブラーを含有する感光材料を後述する処理方法で処理するとき、感光材料の短時間保存性改良及びカラー現像処理後の画像保存性改良の点からは、式〔m〕で表されるカブラーに比し〔M〕で表

されるカブラーの使用のほうが好ましい。

【0131】本発明の式〔M〕又は〔m〕で表わされるカブラーは、ハロゲン化銀感光材料中のいずれの層に用いてもよいが、緑感性乳剤層および/またはその隔壁層に添加されることが好ましい。その添加量は、 1×10^{-1} ～ 1.0 g/m^2 、好ましくは 5×10^{-1} ～ 0.8 g/m^2 、より好ましくは 1×10^{-1} ～ 0.5 g/m^2 である。本発明のカブラーの感光材料中への添加方法は、後述の他のカブラーの方法に準ずるが、分岐溶媒として用いる後述の高沸点有機溶媒の該マゼンタカブラーに対する量は、重量比として、0～3.0が好ましく、0.3～2.0がより好ましく、0.5～1.2がさらに好ましい。なお、高沸点有機溶媒に欧州特許第529,727A号、同第529,738A号に記載の化合物を併用することが好ましい。

【0132】本発明の式〔M〕又は〔m〕で表わされるカブラーは、公知のマゼンタカブラーと使用することができる。公知のマゼンタカブラーとしては5-ピラゾリ系及びピラゾリアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,638号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0133】シアンカブラーとしては、フェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,332,713号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,415,539号、同第4,427,767号、同第4,630,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号に記載のピラゾリアゾール系カブラー、米国特許第4,818,672号に記載のイミダゾール系カブラーも使用することができる。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,573,910号、英国特許2,102,137号、欧州特許第341,188号等に記載されている。

【0134】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第 4,366,237号、英国特許第 2,125,570号、欧州特許第 96,570号、西独特許（公開）第 3,234,533号に記載のもの好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスコーヴァーNo.176430の VII-G項、同No.307105の VII-G項、米国特許第 4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第 4,004,929号、同第 4,138,258号、英国特許第 2,146,368号、欧州特許第 423,727A号に記載のもの好ましい。また、米国特許第 4,774,181号に記載のカッピング時に放出された蛍光色素より発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第 4,777,120号に記載の現象主薬と反応して色素を形成しうる色素ブレイカー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。カッピングに伴って専断的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現象抑制剤を放出する D I Rカプラーは、前述の RO 17643、VII-E項及び同No.307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-15424号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許 4,248,962号、同4,782,012号、欧州特許第 520,496A号、同第 522,371A号、同第 525,396A号に記載されたものが好ましい。R.D.No.11449、同 24241、特開昭63-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハログゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。また、漂白促進効果を顕著に示す用量よりも少ない量を感光材料の支持体より薄い側の感光性層または非感光性層に使用することにより、感光材料のランニング処理において写真性の変動の小さい安定した現象処理性を与える。現象時に画像状に造像剤もしくは現象促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第 2,097,140号、同第 2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-120840号に記載のものが好ましい。また、特開昭 60-107029号、同 60-252340号、特開平1-44940号、同 1-45687号に記載の現象主薬の酸化物または酸還元反応により、かみ合せ剤、現象促進剤、ハログゲン化銀剤等を放出する化合物も好ましい。

【0135】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第 4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第 4,283,472号、同第 4,338,393号、同第 4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載の D I Rレドックス化合物放出カプラー、D I Rカプラー放出カプラー、D I Rカプラー放出レドックス化合物もしくは D I Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第 173,302A号、同第 313,302A号に記載の難溶後色する色素を放出するカプラー、米国特許第 4,555,477号等に記載のリグランド放出カプラー、特開昭63-75747号に

載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第 4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0136】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 3,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジメチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジエチルアミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジエチルアミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1,2-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリシクロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリンアミド、N-テトラデシルピロリンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリアルアルコール、オレイルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアセレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブチル-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以下、好ましくは50℃以上約 160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エチルエチルアセート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0137】本発明においては、カラー現象処理後の感光材料の色汚染による最小濃度（D_{min}）の増加を低減し、画質の劣化をさらに防止するには、上記高沸点有機溶媒の感光材料への使用量を少なくすることが望ましい。本発明にあっては上記高沸点有機溶媒の使用量は、感光材料1㎡当たり 0.5g以下が好ましい。より好ましくは4.0g以下であり、さらに好ましくは3.0g以下である。下限値は全く含有しなくてもよいが、感光材料の膜の物理性（脆性など）から 0.3g程度を下限値として含むことが好ましい。なお、高沸点有機溶媒に欧州特許第529,727A号、同第529,736A号

に記載の化合物を併用することが好ましい。

【0138】本発明の感光材料には欧州特許(E P)第5355, 5355A号に記載されているアニオン性ラテックスポリマーを含有していてもよい。該ラテックスポリマー含有層を、感色性の異なる2つのハロゲン化銀乳剤層に間に支持体より速い側に設けることでD I R化合物から放出されたアニオン性現象抑制剤の反射するバリア層として機能させ、インターイメージ効果(I I E)を大きくしたり、現象抑制剤の処理液への流出を抑制することができる。該ラテックスポリマーはビニルモノマーの共重合体よりなり、アニオン性ペンダント基(例えば、スルホ、スルフィノ、カルボキシル、オキ

※スルホ、ホスホノ、オキシホスホノなど、またはこれらの塩)を有するモノマーを重量で好ましくは1%以上、より好ましくは1%から20%、さらに好ましくは3~10%含有する。該ラテックスポリマーの添加量は、好ましくは非感光性層であり、特に好ましくは保護層(保護層が2層以上のときは最も支持体に近い第1保護層が好ましい)またはイソプロピルター層である。該ラテックスポリマーの感光材料への添加量は、0.1~3.0g/m²、好ましくは0.3~2.0g/m²、さらに好ましくは0.5~1.5g/m²である。

【0139】該ラテックスポリマーの具体例を以下に示す。()内は各モノマーの重量百分率。

- L-1 n-ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (88:5:7)
- L-2 n-ブチルアクリレート/スチレン/メチルアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (59:25:8:8)
- L-3 n-ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (95:5)
- L-4 n-ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (85:10:5)
- L-5 n-ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (65:30:5)

【0140】本発明の感光材料には欧州特許(E P)第5399, 7299A号に記載されている $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ mol/s/g}$ のイオン形成官能基を含むポリマーを含有する。D I R化合物から放出された現象抑制剤の反射層を有していてもよい。該ポリマー含有層を感色性の異なる2つのハロゲン化銀乳剤層の間の非感光性層に添加することでアニオン性現象抑制剤の拡散に対するバリア層として機能させ、インターイメージ効果(I I E)を小さくしたり、D I R化合物の自層への抑制を強くしてシャープネスを改良することができる。該ポリマーはビニルモノマーの共重合体よりなり、少なくとも1種の感水性ビニルモノマー(例えばアクリレート類、メタクリレート類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類など)と少なくとも1種のイオン形成性官能基(例えば、1級アミノ、スルホ、スルフィノ、カルボキシル、オキ

※スルホ、ホスホノ、オキシホスホノなど、またはこれらの塩)を有する親水性モノマーとにより構成される。該ポリマーは膜中での拡散防止のため、ゼラチンとの架橋可能な官能基を有していてもよい。該ポリマーの添加量は、好ましくは非感光性層であり、特に好ましくは赤感性ハロゲン化銀乳剤層と緑感性ハロゲン化銀乳剤層との間の中間層または赤感性ハロゲン化銀乳剤層と青感性ハロゲン化銀乳剤層との間の中間層が好ましい。該ポリマーは感光性乳剤層に添加されてもよく、また感度の異なる2つの同一感色性ハロゲン化銀乳剤層の間の層に添加されてもよい。該ポリマーの感光材料への添加量は、0.1~2.0g/m²、好ましくは0.2~1.5g/m²、さらに好ましくは0.5~1.0g/m²である。

【0141】該ポリマーの具体例を以下に示す。()内は各モノマーの重量百分率を示す。

- I P-1 N-イソプロピルアクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩 (90:10)
- I P-2 N-イソブチルアクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩 (80:20)
- I P-3 N-イソブチルアクリルアミド/アリルアミン硫酸塩 (92:8)
- I P-4 N-ブチルメタクリレート/アミノエチルメタクリレート塩酸塩/ヒドロキシエチルメタクリレート (50:30:20)
- I P-5 N-ブチルメタクリレート/スルホエチルメタクリレート ナトリウム塩/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート (50:5:10:25)
- I P-6 N-イソブチルアクリルアミド/アクリルアミド/N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩 (65:20:5:10)

【0142】ラテックス分散法の工程、効果および合液用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（O.L.S.）第5,41,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

【0143】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開第 63-257747号、同 62-272248号、および特開平 1-80941号に記載の1,2-ベンゾイソシアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロール-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防曇剤もしくは防曇剤を添着することが好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、などを代表例として挙げる。【0144】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の金属性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下より好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜厚速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%露下（2日）で測定した膜厚を意味し、露下露下速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）社によりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photoq. Sci. Eng.）, 19巻、2号、124～129頁に記載の型のスクエーサー（露測計）を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は露色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大露度膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、影響率は150～400%が好ましい。露測率とは、さきに述べた条件下での最大露度膜厚から、式：（最大露度膜厚－膜厚）／膜厚に従って計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フッ素染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の影響率は150～500%が好ましい。本発明に用いるハロゲン化水

銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムキットに適用することもできる。

【0145】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0146】実施例1

(1) 支持体の材質等

本実施例で用いた各支持体は、下記の方法により作製した。

・PEN：市販のポリ（エチレン-2,8-ナフタレート）ポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてIrganox P.326（ガイギー社製）を2重量部と常法により乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出し140℃、3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で8秒間熱固定した。

・PET：市販のポリ（エチレンテレフタレート）ポリマーを常法に従い2軸延伸、熱固定を行い、厚み90μmのフィルムを得た。

・TAC：トリアセチルセルロースを通常の溶液流注法により、メチレンクロライド／メタノール＝82／8wt比、TAC濃度13%、可塑剤TPP／BDP＝2／1（ここでTPP：トリフェニルメチルフェネート、BDP：ビフェニルジフェニルフェネート）の15wt%のバンド法にて作製した。

・PEN／PET＝4／1（重量比）；あらかじめPENとPETのペレットを150℃で4時間真空乾燥した後、2軸混練押出し機を用い280℃で混練押出した後、ペレットにし製した。

このポリエステルを上記PENと同じ条件で製した。

【0147】(2) 下塗層の塗設

上記各支持体は、その各々の両面にコロナ放電処理をした後、下記組成の下塗液を塗布して下塗層を延伸時高温面に設けた。コロナ放電処理はビヤード社製ソリッドステートコロナ処理機6KAモデルを用い、30cm幅支持体を20m／分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より被処理物は、0.375kV・A・分／㎡の処理がなされた。処理時の放電周波数は、0.6kHz、電極と誘導体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。

【0148】

ゼラチン	3 g
蒸留水	250 cc
ソジウム-α-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
また、支持体TACに対しては下記組成の下塗層を設けた。	
ゼラチン	0.2 g
サリチル酸	0.1 g

85

メタノール
アセトン
ホルムアルデヒド

【0149】(3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の下塗層を設けた側とは反対側の面に下記組成のバック層を塗設した。

(3-2) 導電性微粒子分散液（酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液）の調製

酸化第二スズ水和物230重量部と三酸化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈液を得た。得られた共沈液を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈液を得た。

【0150】赤褐色コロイド状沈液を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈液に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返して過剰イオン

【処方A】

上記導電性微粒子分散液

ゼラチン

水

メタノール

レゾルシン

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

（保護層用塗布液（B））

セルローストリアセテート

アセトン

メタノール

ジクロロメチレン

p-クロロフェノール

シリカ粒子（平均粒径0.2μm）

ポリシロキサン

$C_6H_5COOC_6H_5$ 、 H_2 、 C_6H_5 、 $O(C_6H_5CH_2)_3H$ （8/2重量比）

分散物（平均粒径20nm）

【0153】(4) 支持体の熱処理

上記方法にて、下塗り層、バック層を塗設、乾燥巻き取りした後、後記表3～8に示す条件にて、別途熱処理を実施した。熱処理は全て直径30cmの巻芯に、下塗面を外巻にして実施した。一方、支持体PEN、PET、PEN/PET=4/1（重量比）では熱処理しない支持体を準備した。

【0154】(5) 感光層の塗設

上記方法で得た支持体上に下記に示すような組成の各層を重ね塗布し、多層カラー感光材料を作製した。

（感光層組成）各層に使用する素材の主なもの下記のように分類されている；

E×C：シアンカプラー UV：紫外線吸収剤

E×M：マゼンタカプラー HBS：高沸点青

86

15cc

85cc

0.01g

ホンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈液200重量部を水1500重量部に再分散し、800℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味かかった平均粒径0.1μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は25Ω・cmであった。

【0151】上記微粒子粉末40重量部と水80重量部の混合液をpH7.0に調整し、攪拌機で粗分散の後、機型サンドミル（商品名ダイノミル；WILLIAMS BACHOFFEN製）で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。

【0152】(3-2) バック層の調製：下記処方【A】を乾燥膜厚が0.3μmになるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。この上に更に下記に乾燥膜厚用塗布液（B）を乾燥膜厚が1μmになるように塗布し、115℃で3分間乾燥した。

10重量部

1重量部

27重量部

80重量部

2重量部

0.01重量部

1重量部

70重量部

15重量部

10重量部

4重量部

0.01重量部

0.005重量部

0.01重量部

機溶剤

E×Y：イエローカプラー

硬化剤

E×S：増感色素

40 各成分に対応する数字は、g/㎡単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0155】（試料101）

第1層（ハレーション防止層）

黒色コロイド銀

銀 0.15

ゼラチン

1.40

E×M-1

0.18

E×F-1

2.0×10^{-2}

HBS-1

0.20

【0158】第2層(中間層)

沃奥化銀乳剤G	銀	0.065
2,5-ジ-メ-ペンタデシルハイドロキノン		0.18
ExC-2		0.020
UV-1		0.060
UV-2		0.080
UV-3		0.050
UV-6		0.050
HBS-1		0.10
HBS-2		0.020
ゼラチン		1.04

【0157】第3層(低感度赤感乳剤層)

沃奥化銀乳剤A	銀	0.25
沃奥化銀乳剤B	銀	0.25
ExS-1		6.9×10^{-1}
ExS-2		1.8×10^{-1}
ExS-3		3.1×10^{-1}
ExC-1		0.17
ExC-3		0.030
ExC-4		0.10
ExC-5		0.020
ExC-7		0.0050
ExC-8		0.010
Cpd-2		0.025
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.87

【0158】第4層(中感度赤感乳剤層)

沃奥化銀乳剤D	銀	0.60
ExS-1		3.5×10^{-4}
ExS-2		1.6×10^{-4}
ExS-3		5.1×10^{-4}
ExC-1		0.13
ExC-2		0.060
ExC-3		0.0070
ExC-4		0.090
ExC-5		0.025
ExC-7		0.0010
ExC-8		0.0070
Cpd-2		0.023
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.75

【0159】第5層(高感度赤感乳剤層)

沃奥化銀乳剤E	銀	1.10
ExS-1		2.4×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-4}
ExS-3		3.4×10^{-4}
ExC-1		0.10
ExC-3		0.045
ExC-6		0.020
ExC-8		0.025

ExC-8		0.030
Cpd-2		0.050
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.20
【0160】第6層(中間層)		
Cpd-1		0.10
Cpd-4		0.050
HBS-1		0.20
LP-2		0.80
ゼラチン		1.10

【0161】第7層(低感度緑感乳剤層)

沃奥化銀乳剤C	銀	0.35
ExS-4		3.0×10^{-3}
ExS-5		2.1×10^{-4}
ExS-6		8.0×10^{-4}
ExC-10		0.010
ExM-1		0.010
m-13		0.15
ExM-2		0.086
M-30		0.12
ExY-1		5.0×10^{-3}
HBS-1		0.14
HBS-4		0.14
ゼラチン		0.73

【0162】第8層(中感度緑感乳剤層)

沃奥化銀乳剤D	銀	0.70
ExS-4		3.2×10^{-1}
ExS-5		2.2×10^{-4}
ExS-6		8.4×10^{-4}
ExC-10		0.010
m-5		0.070
M-30		0.040
ExM-2		0.030
ExY-1		8.0×10^{-3}
HBS-1		0.07
HBS-3		0.07
ゼラチン		0.90

【0163】第9層(高感度緑感乳剤層)

沃奥化銀乳剤E	銀	0.95
ExS-4		3.7×10^{-3}
ExS-5		8.1×10^{-3}
ExS-6		3.2×10^{-4}
ExC-1		0.010
ExC-10		0.010
ExM-1		0.030
M-12		0.040
M-13		0.019
Cpd-3		0.067
HBS-1		0.19

HBS-2	0.080
ゼラチン	1.44
【0184】第10層(イエローフィルター層)	
黄色コロイド銀	0.030
ExC-1	0.06
Cpd-1	0.10
LP-4	0.75
HBS-1	0.20
ゼラチン	0.80

【0185】第11層(低感度青感光乳剤層)

沃興化銀乳剤C	銀	0.18
ExS-7		8.6×10^{-4}
ExC-7		0.010
ExY-1		0.020
ExY-2		0.22
ExY-3		0.30
ExY-4		0.020
ExY-5		0.22
HBS-1		0.28
ゼラチン		1.10

【0186】第12層(中感度青感光乳剤層)

沃興化銀乳剤D	銀	0.37
ExS-7		7.4×10^{-4}
ExC-7		7.0×10^{-3}
ExY-2		0.050
ExY-3		0.10
ExY-4		0.010
HBS-1		0.050
ゼラチン		0.78

【0187】第13層(高感度青感光乳剤層)

沃興化銀乳剤F	銀	0.80
ExS-7		4.0×10^{-4}
ExC-8		5.0×10^{-3}
ExY-2		0.10
ExY-3		0.10
ExY-4		0.020
HBS-1		0.070
ゼラチン		0.86

【0188】第14層(第1保護層)

沃興化銀乳剤G	銀	0.15
UV-4		0.10
UV-5		0.10
UV-8		9.0×10^{-1}
L-1		1.00
HBS-1		5.0×10^{-2}
ゼラチン		1.00

【0189】第15層(第2保護層)

H-1	0.32
B-1 (直径 1.7 μ m)	5.0×10^{-2}
B-2 (直径 1.7 μ m)	0.10

B-3	0.10
S-1	0.25
ゼラチン	1.20

【0170】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防敵・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-8、F-1ないしF-1B及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0171】

【表1】

乳剤A	平均粒径(%)	平均粒径(μ m)	粒徑に係る変動係数(%)	直径/厚み比	銀量比 (コア/中間/シェル) (wt(含率))	粒子構造/形状
B	8.9	0.70	14	1	(1/3) (13/1)	二重構造八面体粒子
C	2.0	0.55	25	7	(3/7) (25/2)	二重構造八面体粒子
D	9.0	0.05	25	6	(12/50/28) (0/11/8)	均一構造平板状粒子
E	9.0	0.85	23	5	(8/50/28) (0/11/8)	二重構造平板状粒子
F	14.5	1.25	25	3	(37/63) (34/3)	二重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

表1

【0172】表1において、

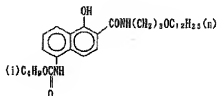
(1) 乳剤A～Fは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 A~F は特開平 3-237450 号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウム

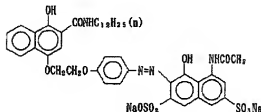
の存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

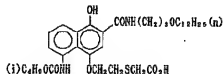
E x C - 1



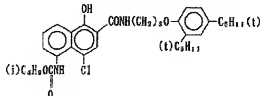
E x C - 2



E x C - 3



E x C - 4



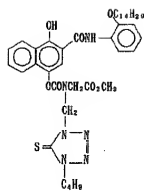
* (4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特開平 3-237450 号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

[0173]

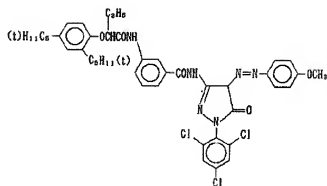
[化31]

95
Ex C-8

96



Ex M-1



[0176]

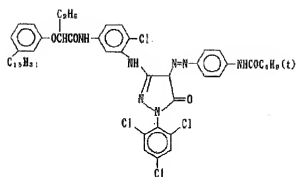
[化34]

(50)

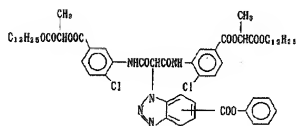
特開平 7 - 6 4 2 5 7

97
E x M - 2

58



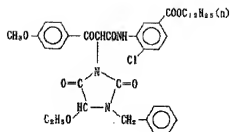
E x Y - 1



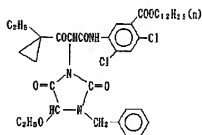
{ 0 1 7 7 }

30 { 4 3 5 }

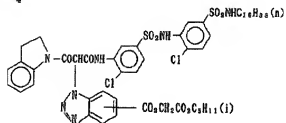
99
Ex Y - 2



Ex Y - 3



Ex Y - 4

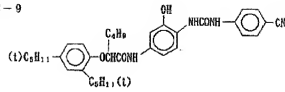


[0178]

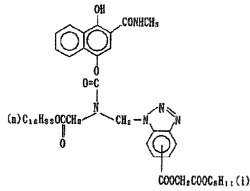
[化36]

101
E x C - 9

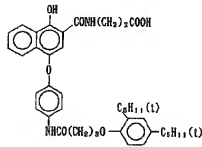
102



E x C - 1 0



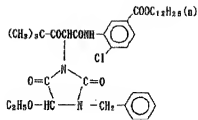
E x C - 1 1



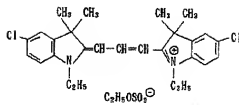
[0 1 7 9]

[化 3 7]

E x Y - 5



E x F - 1



【0180】

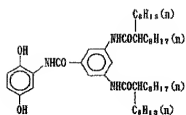
【化38】

(54)

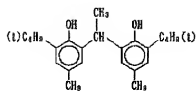
特開平7-64257

105
C p d - 1

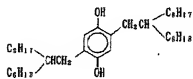
106



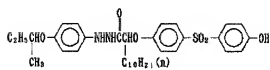
C p d - 2



C p d - 3



C p d - 4

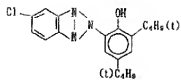


{ 0 1 8 1 }

{ 4 1 3 9 }

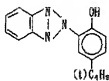
(35)

特開平 7 - 8 4 2 5 7

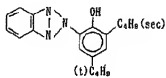
107
UV-1

108

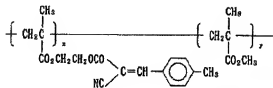
UV-2



UV-3



UV-4



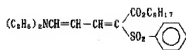
x:y=70:30(wt%)

[0182]

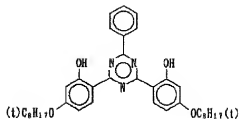
[化40]

109
UV-5

110



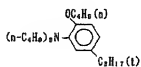
UV-6



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

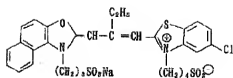


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

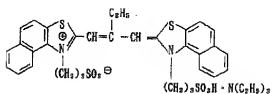
[0183]

[化41]

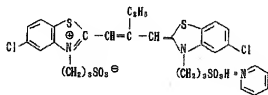
111
E x S - 1



E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4



